

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平3-207733

⑤Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	④公開 平成3年(1991)9月11日
C 08 L 23/00	KDZ	7167-4 J	
C 08 K 3/04	KER	7167-4 J	
5/13	KEY	7167-4 J	
5/22	KFD	7167-4 J	
5/36			

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑥発明の名称 カーボンブラック含有ポリオレフィン樹脂組成物

⑦特 願 平2-2300

⑧出 願 平2(1990)1月8日

⑨発明者 石井 玉樹 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑩発明者 八児 真一 大阪府大阪市此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

⑪出願人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

⑫代理人 弁理士 諸石 光熙 外1名

明細書

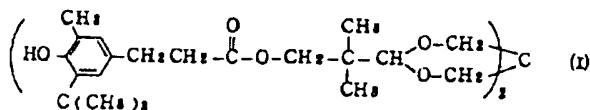
1. 発明の名称

カーボンブラック含有ポリオレフィン樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

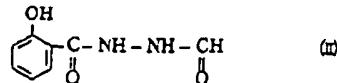
カーボンブラック 0.05~5質量%および任意成分としてカーボンブラック以外の無機充填剤 0~60質量%を含むポリオレフィン樹脂 100質量部に対して、

(A) 次式(I)



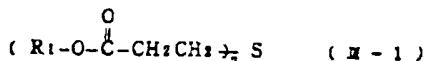
で示されるフェノール系化合物 0.01~1.0質量部、

(B) 次式(II)

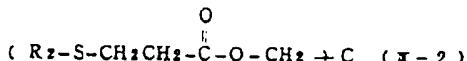


で示される金属不活性剤 0.01~1.0質量部、

① 次の一式 (I) または (II)



(式中、R₁は炭素数4~20のアルキル基を表す)



(式中、R₂は炭素数4~20のアルキル基を表す)

で示されるイオウ系化合物 0.01~1.0質量部を配合してなることを特徴とするカーボンブラック含有ポリオレフィン樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、カーボンブラックを含有するポリオレフィン樹脂の安定化組成物に関する。さらに詳しくは、特に重金属との接触による劣化に対して安定性の改良されたカーボンブラック含有ポリオ

特開平3-207733(2)

レフィン樹脂組成物に関するものである。

<従来の技術>

ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどの合成樹脂は、優れた機械的性質を有しているので、繊維、成形品、フィルム等の材料として極めて有用なものであるが、さらに、ポリオレフィン成型物の耐性度、熱変形温度あるいは寸法安定等を改善するために、無機充填剤を添加する場合が少なくない。

このような無機充填剤含有合成樹脂は、自動車部品、電気製品の部品等に使用される場合が多いが、その場合には銅、鉄、ニッケル等の重金属との接触が避けられず、成形品の熱安定性が重金属と接触しない場合に比べて非常に劣り、大きな問題となっている。

このような問題を解消する目的で、従来より各社のフェノール系、リン系、イオウ系などの酸化防止剤を合成樹脂の製造、加工工程中に添加し、使用することもよく知られている。例えば、2-(6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール、

示さない。

そこで、ポリオレフィンの重金属による劣化に対して安定性を与えることを目的として、一般に、N,N'-ジベンゾイルヒドラジン、N-ベンゾイル-N'-サリチロイルヒドラジン、N,N'-ジブチリルヒドラジン、N,N'-ジステアロイルヒドラジン、N,N'-ビス[2-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、N,N'-ビスサリチロイルヒドラジン、オキサロビス(ベンジリデンヒドラジド)、N-サリチリデン-N-サリチロイルヒドラジン、2-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾールなどの金属不活性剤が使用されている。

また特開昭47-89141号公報には、充填剤含有ポリプロピレンに金属不活性剤を添加することにより、熱安定性が改良されることが開示されている。

<発明が解決しようとする課題>

しかし、上述のような酸化防止剤および金属不

2-(2-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4,(4-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、ローオクタデシル-8-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート、1,1,2-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタン、ペンタエリスリトリルテトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などのフェノール系酸化防止剤を単独で用いたり、これらのフェノール系酸化防止剤と、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトリルジホスファイトなどのリン系酸化防止剤とを併用したり、あるいは前記のフェノール系酸化防止剤と、ジラウリルチオジブロピオネート、ジミリストルチオジブロピオネート、ジステアリルチオジブロピオネートなどのイオウ系酸化防止剤とを併用する方法などが知られている。しかし、これらの酸化防止剤は、重金属との接触による劣化に対してほとんど効果を

活性剤を、充填剤を含有するポリオレフィン樹脂に添加しても、重金属との接触による劣化を防止する効果は不十分であり、未だ満足すべきものとは言い難い。

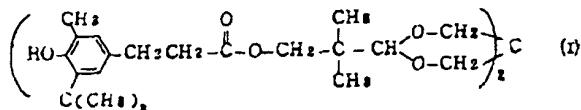
本発明者らは先に、特定構造のフェノール系化合物、金属不活性剤およびイオウ系化合物の組合せが、上記問題点の解決に有効であることを見い出し、特開昭62-112642号公報に提案した。その後、さらに鋭意研究を行なった結果、カーボンブラックを充填剤として含有するポリオレフィン樹脂の重金属との接触による劣化を防止するのにさらに有効な安定剤処方を見い出し、本発明に至った。

<課題を解決するための手段>

すなわち本発明は、カーボンブラック0.05~5重量%および任意成分としてカーボンブラック以外の無機充填剤0~60重量%を含むポリオレフィン樹脂100重量部に対して、

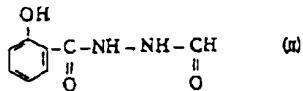
(A) 次式(I)

特開平3-207733 (3)



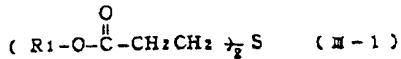
で示されるフェノール系化合物 0.01 ~ 1.0 重量部

④ 次式④

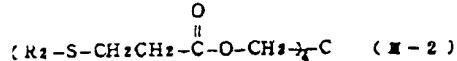


で示される金属不活性剤 0.01 ~ 1.0 重量部、

⑤ 次の一式式 (Ⅲ-1) または (Ⅲ-2)



(式中、R₁ は炭素数 4 ~ 20 のアルキル基を表す)



エンや非共役ジエンのような多不飽和化合物、あるいはアクリル酸、メタクリル酸、酢酸ビニル等の他の不飽和化合物を共重合成分とするものも含む。これらの重合体は、酸変性されたもの、例えば α, β- 不飽和脂肪酸、脂環族カルボン酸またはこれらの誘導体でグラフト変性された重合体であってもよく、ゴム状、樹脂状、ワックス状の重合体を含むものである。また、これらのポリオレフィンはブレンド品であってもよい。

本発明では、無機充填剤としてカーボンブラックを必須とするが、その平均粒子径は 2.0 μ 以下のが好ましく、より好ましくは 0.05 ~ 5 μ のものである。

また、必要に応じて他の無機充填剤も用いることができる。例えば平均粒子径 2.0 μ 以下、好ましくは 0.05 ~ 5 μ の各種金属酸化物、水酸化物、炭酸塩、硫酸塩、けい酸塩、けい酸塩鉱物、炭化物、セラミックス等があげられる。具体例としては、酸化チタン、酸化亜鉛、水酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシ

(式中、R₂ は炭素数 4 ~ 20 のアルキル基を表す)

で示されるイオウ系化合物 0.01 ~ 1.0 重量部を配合してなるカーボンブラック含有ポリオレフィン樹脂組成物を提供するものである。

本発明で用いられるポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、4-メチルベンテン-1などのα-オレフィンの単独重合体、あるいは 2 種以上のα-オレフィンから得られるランダムまたはブロック共重合体であり、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン-1、ポリイソブテン、ポリ-3-メチルブテン-1、ポリ-4-メチルベンテン-1、エチレンノプロピレン共重合体、エチレンノブテン-1 共重合体、エチレンノ4-メチルベンテン-1 共重合体、ブロピレンノブテン-1 共重合体、ブロピレンノ4-メチルベンテン-1 共重合体、デセン-1ノ3-メチルベンテン-1 共重合体、エチレンノブロピレンノブテン-1 共重合体などが例示される。また、α-オレフィンとともに、共役ジ

ウム、硫酸バリウム、けい酸カルシウム、けい酸マグネシウム、タルク、雲母類、セライト、カオリナイト、ゼオライト、シリカ、アスペスト、ガラス繊維、カーボン繊維、チタン酸バリウム、チタン酸鉛等があげられる。

無機充填剤のポリオレフィン樹脂に対する配合割合として、必須成分であるカーボンブラックは、0.05 ~ 5 重量%、好ましくは 0.1 ~ 1 重量% の量で用いられる。またカーボンブラック以外の無機充填剤は、目的に応じて 0 ~ 60 重量% の量で用いられ、その量が 60 重量% を越えると成形性等に問題が生じる。カーボンブラック以外の無機充填剤を用いる場合の好ましい配合量は、1 ~ 50 重量% である。なお以下の説明において、各成分の配合割合を表す場合に「無機充填剤」というときは、特にことわりがない限り、カーボンブラックとそれ以外の充填剤との両者を含む意味である。

本発明において、前記式(I)のフェノール系化合物は、ポリオレフィン樹脂と無機充填剤の合計量 1.00 重量部に対して、0.01 ~ 1.0 重量部、好

特開平3-207733 (4)

ましくは0.05～0.5重量部用いられる。1.0重量部を越えて配合しても、添加量に見合う効果が得難く、経済的にも不利となる。

また前記式の金属不活性剤は、ポリオレフィン樹脂と無機充填剤の合計量100重量部に対して、0.01～1.0重量部、好ましくは0.05～1.0重量部用いられる。1.0重量部を越えて配合しても、添加量に見合う効果が得難く、経済的にも不利となる。

本発明で用いるイオウ系化合物は、前記一般式(Ⅲ-1)または(Ⅲ-2)で示されたものである。一般式(Ⅲ-1)で示される化合物においては、置換基R₁が炭素数12～18のアルキル基であるものが好ましく、例えば、ジステアリルテオジプロピオネート、ジミリストルテオジプロピオネート、ジラウリルテオジプロピオネートなどが好適に用いられる。また一般式(Ⅲ-2)で示される化合物においては、置換基R₂が炭素数6～18のアルキル基であるものが好ましく、例えば、ペンタエリスリトールテトラキス(β-

ヘキシルテオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(β-ラウリルテオプロピオネート)、ペンタエリスリトールテトラキス(β-ステアリルテオプロピオネート)などが好適に用いられる。

このイオウ系化合物は、ポリオレフィンと無機充填剤の合計量100重量部に対して、0.01～1.0重量部、好ましくは0.05～0.5重量部配合することにより、効果が発揮される。

本発明の組成物には目的に応じて、その特性を害さない限り、他の添加剤、例えば紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、金属石けん類、造粒剤、滑剤、荷電防止剤、難燃剤、顔料、可塑剤などを配合してもよい。

酸化防止剤のなかで好ましいものとして、リン系化合物があげられる。リン系化合物を添加することにより、安定性がさらに改良される。好ましいリン系化合物としては、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジメチルフェニル)ホスファイト、テ

トラキス(2,4-ジメチルフェニル)4,4'-ビフェニレンジホスフォナイト、ビス(2,4-ジメチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、ビス(2,6-ジメチルフェニルメチルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイトなどがあげられる。リン系化合物を用いる場合は、ポリオレフィンと無機充填剤の合計量100重量部に対して、0.01～1.0重量部程度配合するのが好ましく、より好ましくは0.05～0.5重量部配合される。

また本発明では、その他、プロピレン/エチレン系ゴム、ステレン/ブタジエン系ゴム、無水マレイン酸変性ポリオレフィン、シラン化合物変性ポリオレフィンなどを配合することもできる。

カーボンブラック、フェノール系化合物、金属不活性剤およびイオウ系化合物、あるいはさらに必要に応じて使用される他の無機充填剤や他の添加剤をポリオレフィンに配合する方法としては、均質な組成物を得るために適したあらゆる方法をとることができる。すなわち、これらの原料を同時に

に配合しても、また個々に複数工程で配合してもよく、さらにはこれらの原料の一部または全部をマスター・バッチとして混合してもよい。これらの原料は通常の方法により混練することができ、例えばロール、パンパリー・ミキサー、一軸押出機、二軸押出機などを用いて混練すればよい。

<実施例>

以下、実施例をあげて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらによって限定されるものではない。

実施例1

プロピレン-エチレンブロックコポリマー(エチレン含量7.9重量%)を用い、表-1に示す各成分を配合して、ヘンシェルミキサーで混合し、80℃で二軸押出機で混練、ペレット化した。得られたペレットを5.5オンス射出成形機で成形し厚さ1mmのシートを作成した。このシートを、それより小さい鋼板2枚の間にさんで180℃のギヤーオーブン中に入れ、その熱安定性を評価した。熱安定性の評価は、鋼板とコポリマーシート

図の境界部分を成膜で覆裏し、コポリマーシートの表面に劣化が認められるまでの時間を測定することにより行なった。その結果を表-1に示す。

なお表-1において、カーボンブラックおよびガラス繊維の重量%は、上記コポリマー、カーボンブラックおよびガラス繊維の合計量に対する割合であり、その他の成分は、上記コポリマー、カーボンブラックおよびガラス繊維の合計100重量部に対する重量割合で示している。

また、表-1における供試化合物の記号のうち、IおよびIIは前記した式で示されるものであり、その他は以下の化合物を示す。

A-1 : ベンタエリスリトール テトラキス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

A-2 : パ-オクタデシル 3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート

B-1 : N,N'-ビス[3-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロ

特開平3-207733(5)

ピオニル)ヒドラジン

B-2 : 8-(N-サリチロイル)アミノ-1,2,4-トリアゾール

C-1 : ジミリスチル テオジプロピオネート

C-2 : ベンタエリスリトール テトラキス[3-ラウリルテオプロピオネート]

(以下余白)

表 - 1

番 号	無機充填剤		供試化合物						試験結果 熱安定性(時間)	
	カーボンブラック	ガラス繊維	フェノール系化合物		金属不活性剤		イオウ系化合物			
	重量%	重量%	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部		
本 発 明 例	1	0.2	-	I	0.1	II	0.2	C-1	0.2	620
	2	"	-	"	"	"	"	C-2	"	720
	3	"	-	"	"	"	0.4	"	"	880
	4	"	80	"	"	"	0.2	C-1	"	590
	5	"	"	"	"	"	"	C-2	"	710
比 較 例	6	"	-	"	"	B-1	"	"	"	420
	7	"	-	"	"	"	0.4	"	"	500
	8	"	-	"	"	B-2	0.2	"	"	820
	9	"	-	A-1	"	II	"	"	"	480
	10	"	-	A-2	"	"	"	"	"	240
	11	"	80	I	"	B-1	"	"	"	400
	12	"	"	I	"	B-2	"	"	"	810
	13	"	"	A-1	"	II	"	"	"	410
	14	"	"	I	"	-	-	"	"	60

特開平3-207733(6)

<発明の効果>

本発明によれば、ポリオレフィンにカーボンプラックおよび必要により他の無機充填剤を配合するとともに、さらに特定のフェノール系化合物、金属不活性剤およびイオウ系化合物を配合することにより、重金属との接触に対して極めて安定な組成物が提供される。この組成物は、特に重金属と高温で接触する場合の熱安定性が改良されており、したがってかかる接觸の機会が多い自動車部品や電気部品に対して有効に使用できる。

(以下余白)

-270-